



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 28 688 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 08 G 18/18
C 08 L 75/04

⑦① Aktenzeichen: 199 28 688.4
⑦② Anmeldetag: 23. 6. 1999
⑦③ Offenlegungstag: 28. 12. 2000

DE 199 28 688 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Arlt, Andreas, 67273 Weisenheim, DE; Rodewald,
Dieter, Dr., 67059 Ludwigshafen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte
⑤⑦ Die Erfindung betrifft die Verwendung von cyclischen
Sulfonsäureestern und/oder Sulfonen zur Deaktivierung
von aminischen Katalysatoren in Polyisocyanat-Polyaddi-
tionsprodukten.

DE 199 28 688 A 1

BEST AVAILABLE COPY

BUNDESDRUCKEREI 11.00 002 052/438/1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von cyclischen Sulfonsäureestern und/oder Sulfonen zur Deaktivierung von aminischen Katalysatoren in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und/oder zur Reduzierung des Gehaltes an primären Aminen in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und/oder zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere nach Feuchtwärmealterung in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.

Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Anwesenheit von Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten beschleunigen und gegebenenfalls Treibmitteln, Zusatzstoffen, und/oder Hilfsmitteln ist allgemein bekannt.

Wie auch andere Kunststoffe sind Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Alterungsprozessen unterworfen, die im allgemeinen mit zunehmender Zeit zu einer Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften führen. Wesentliche Alterungseinflüsse sind beispielsweise Hydrolyse, Photooxidation und Thermooxidation, die zu Bindungsbrüchen in den Polymerketten führen. Bei Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Polyurethanen, im Folgenden auch als PUR bezeichnet, hat speziell die Einwirkung von Feuchtigkeit und noch verstärkt die Kombination von Feuchtigkeit und erhöhter Temperatur eine hydrolytische Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen zur Folge.

Diese Spaltung äußert sich nicht nur in einer signifikanten Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften, sondern führt auch zur Bildung von primären aromatischen Aminen wie z. B. Toluylendiamin (TDA) und Diaminodiphenylmethan (MDA) oder primären aliphatischen Aminen wie beispielsweise Hexamethyldiamin oder Isophorondiamin.

Wie in Versuchen festgestellt wurde, wird die Aminbildung von einer Reihe von Parametern beeinflusst. Insbesondere hohe Temperaturen ab 80°C in Kombination mit hoher Luftfeuchtigkeit führen zur hydrolytischen Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen. Derartige Bedingungen sind für einige spezielle Anwendungsgebiete von PUR-Weichschaumstoffen von Bedeutung.

Ein weiterer Parameter, der die Bildung primärer Amine signifikant beeinflusst, ist die Art und Menge der verwendeten Katalysatoren. Wie in diversen Experimenten nachgewiesen werden konnte, katalysieren die in Polyurethansystemen

enthaltenen, für die Urethanisierungs- und Treibreaktion notwendigen Katalysatoren, in erheblichem Maße auch die hydrolytische Rückspaltungsreaktion. Die Anwesenheit von Katalysatoren ist somit eine ganz entscheidende Voraussetzung für die Hydrolyse der Urethan- und Harnstoffbindungen. Darüberhinaus konnte gezeigt werden, daß die Effizienz der Hydrolyse in hohem Maße von der Aktivität und der Art des Katalysators abhängig ist, sowie der Tatsache, ob der Katalysator im System verbleibt oder aus dem Material herausmigrieren kann. Insbesondere tertiäre Aminkatalysatoren

mit reaktionsfähigen funktionellen Gruppen wie OH- und NR₂ beschleunigen die Aminbildung durch Absenkung der Aktivierungsenergie für die Spaltreaktion erheblich. Die funktionellen Gruppen bewirken den Einbau der Katalysatoren in das entstehende PUR-Netzwerk und die damit hergestellten Produkte weisen den Vorteil geringerer Geruchs- und Foggproblematik auf, da die Katalysatoren nach der Fertigstellung des PUR-Produktes nicht durch Diffusion entweichen können. Dasselbe gilt für Rezepturen mit Polyolen, die mit primären oder sekundären Aminen als Startmoleküle herge-

stellt wurden und somit katalytisch aktive Zentren besitzen. Derartige Polyole kommen in jüngster Zeit vermehrt zum Einsatz. Bei Rezepturen mit solchen Bestandteilen, die als Spezialanwendungen besonderen feucht-warmen Bedingungen ausgesetzt sind, kann die Bildung von primären Aminen als Spaltprodukte nicht ausgeschlossen werden. Bei Schaumstoffen mit Aminkatalysatoren, die keine einbaufähigen funktionellen Gruppen enthalten, entweichen diese dagegen in der Regel bereits kurze Zeit nach der Fertigstellung, bzw. bei der Alterung des Schaumstoffes. Bei solchen

Schaumstoffen führen feucht-warme Bedingungen zu wesentlich geringeren Amingehalten. Um speziell bei solchen PUR-Produkten, die feucht-warmen Bedingungen ausgesetzt sind, die hydrolytische Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen und damit die Bildung primärer Amine zu vermindern, war es notwendig, Additive zu finden, die die verwendeten Aminkatalysatoren durch Deaktivierung in ihrer Effizienz zur Bindungsspaltung behindern. Die Additive sollten dabei die Schaumreaktion nicht wesentlich beeinflussen.

Als Verbindungen, die den Gehalt an aromatischen Aminen in Polyurethanweichschaumstoffen vermindern, werden gemäß US 4211847, GB 1565124 und DE-A 29 46 625 sterisch gehinderte cycloaliphatische Monoisocyanate und Monothioisocyanate verwendet. Diese Isocyanate reagieren aufgrund ihrer sterischen Hinderung und der verglichen zu aromatischen Isocyanaten geringeren Reaktivität während der Schaumreaktion nur in geringem Umfang ab, so daß nach Be-

endigung der Schaumreaktion freies Isocyanat zur Reaktion mit gegebenenfalls vorhandenen aromatischen Aminen zur Verfügung steht. Nachteilig an diesen bekannten Lehren ist, daß die genannten Verbindungen relativ teuer und speziell die beiden zuletzt genannten Verbindungen trotz ihrer sterischen Hinderung zumindest teilweise auch an der Urethanisierungsreaktion beteiligt werden und nicht erst nach der Schaumreaktion mit gebildetem aromatischen Amin reagieren. Zudem neigen diese Isocyanate aufgrund ihres geringen Dampfdrucks dazu, aus dem fertigen Schaum herauszumigrieren und stellen somit eine weitere Gesundheitsgefahr durch Auftreten von freiem Isocyanat dar.

DE-A 42 32 420 offenbart die Verwendung von α,β -ungesättigten Estercarboxylaten zur Herstellung von Polyurethan-schaumstoffen, die eine verbesserte Stauchhärte und Reißdehnung aufweisen. Salze von α,β -ungesättigten Estercarboxylaten werden hierin als Katalysatoren für die NCO/Wasser-Reaktion verwendet. In einem Nebensatz wird beschrieben, daß die Verbindungen aufgrund des Vorliegens von olefinischen Doppelbindungen in Nachbarschaft zu den Carboxylatgruppen zur Addition von Aminogruppen, die während der langsamen Schaumalterung entstehen, befähigt sind.

Nachteilig an diesen Verbindungen ist ihre katalytische Wirkung, die zu einer Beeinträchtigung der Schaumreaktion führt. Die katalytische Wirkung von Additiven zur Reduzierung der Amingehalte in fertigen PUR-Schäumen ist jedoch nicht erwünscht, da dies wie oben beschrieben zu einer weiteren und beschleunigten Bildung primärer Amine führt.

In der WO 96/23826 wird die Darstellung von steifen thermoplastischen Polyurethanen mit verbesserter "melt strength" durch Zugabe eines deaktivierbaren Metall-Katalysators und der Zugabe eines Deaktivators für den deaktivierbaren Metall-Katalysator, um die Spaltung von Urethanbindungen zu unterdrücken, beschrieben. Eine Verbesserung der Hydrolysestabilität und damit der Alterung wird nicht beschrieben. Bei den genannten Katalysatoren handelt es sich um Zinnverbindungen, die über Deaktivatoren wie Säuren, speziell auf Phosphorbasis, antioxidante Metall-Deaktivatoren

wie gehinderte phenolische Polyamine, phenolische Hydrazine oder phenolische Oxime deaktiviert werden. Über eine Deaktivierung von tertiären Aminkatalysatoren wird in diesem Dokument nicht berichtet. Der Deaktivator wird bevorzugt in gekapselter Form eingesetzt und muß in einem aufwendigen technischen Verfahren hergestellt werden. Wünschenswert wäre der einfache Zusatz von Additiven in die Isocyanat- oder Polyolkomponente.

DE-A 23 60 941 beschreibt Sultone, insbesondere 1,3-Propansulton in Polyurethanschaumstoffen. Der Zusatz von 1,3-Propansulton bewirkt eine deutlich erhöhte Flammbeständigkeit sowie verbesserte physikalische Eigenschaften nach thermischer Alterung der Schaumstoffe. Auf eine Verbesserung der Hydrolysestabilität bzw. die Umsetzung von Aminen durch Sultone wird in dieser Schrift nicht eingegangen.

FR 2003452 beschreibt Schaumstoffe mit erhöhter Flammbeständigkeit, wobei 1,3-Propansulton als Zusatzmittel in den angeführten Beispielen erwähnt wird. Auf dessen Wirkung im Schaum wird in der Beschreibung nicht eingegangen.

BE 769809 beschreibt Reaktionsprodukte von aliphatischen Sultonen mit aliphatischen Diaminen als Additiv zur Herstellung von Polyurethanfilmen mit verbesserten Eigenschaften.

US 4904706 beschreibt Diole mit integrierten Sulfonylgruppen als Zusatzmittel zur Erhöhung der Flammbeständigkeit und Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von PUR-Schaumstoffen.

Die Verwendung von Sulfonsäureestern und/oder Sulfonen als Additiv zur Reduzierung des Gehaltes an primären aliphatischen und aromatischen Aminen und/oder tertiären aliphatischen Aminen in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere Polyurethanen wurde bisher nicht beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die Bildung und/oder den Gehalt an primären Aminen, insbesondere primären aromatischen Aminen, in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zu vermindern. Es sollten somit Additive erfunden werden, die in der Lage sind, den Gehalt an primären, bevorzugt primären aromatischen Aminen insbesondere in PUR-Weichschaumstoffen zu reduzieren.

Diese Aufgabe konnte durch die Verwendung der eingangs beschriebenen cyclischen Sulfonsäureester, auch als Sultone bezeichnet, und/oder Sulfonen, d. h. Verbindungen enthaltend Sulfonylgruppen, bevorzugt ungesättigte Sulfone, gelöst werden. Die cyclischen Sulfonsäureestern und Sulfonen werden im folgenden auch allgemein als "Schwefelverbindungen" bezeichnet. Die erfindungsgemäßen Schwefelverbindungen werden bevorzugt bereits in den allgemein bekannten Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, bevorzugt Polyurethane, die gegebenenfalls Isocyanurat und/oder Harnstoffstrukturen aufweisen können, besonders bevorzugt Polyurethanweichschaumstoffe, eingesetzt.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß der Zusatz der Schwefelverbindungen zu deutlich reduzierten Gehalten an primären Aminen führt. Die Umsetzung von primären Aminen kann unter relativ milden Bedingungen erfolgen. Neben der Umsetzung von bereits gebildetem primären Amin zu unbedenklicheren Verbindungen bewirkt der Zusatz von Schwefelverbindungen insbesondere von Sultonen, daß die Bildung der primären Amine verhindert wird. Der Mechanismus, der dieser verminderten Aminbildung zu Grunde liegt, beruht auf der Deaktivierung der vorhandenen tertiären Aminkatalysatoren, die nach Fertigstellung des Polyurethanproduktes zu einer Katalyse der hydrolytischen Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen und damit zur Bildung von primären Aminen beitragen.

Insbesondere die zugesetzten Sultone führen bei der Schäumreaktion durch die dabei entstehende Exothermie durch Hydrolyse zur Bildung der entsprechenden Sulfonsäuren. Diese Sulfonsäuren wiederum sind zur Reaktion mit tertiären Aminen befähigt, indem sie das katalytisch aktive Stickstoffatom protonieren. Damit wird nicht nur der Bildung von primären Aminen entgegengewirkt sondern auch der damit einhergehenden Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften bei der Alterung des Polyurethanproduktes. Als besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Additive wurde überraschenderweise sogar eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften vor der Alterung festgestellt. Ein weiterer positiver Effekt, der mit dieser Hydrolyse der Sultone einhergeht, ist die Tatsache, daß ein Großteil des eindringenden Wassers bereits für diese Reaktion verbraucht wird und für die Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen nicht mehr zur Verfügung steht. Um eine vorzeitige Hydrolyse der Sultone bereits vor der Schäumreaktion zu verhindern, werden diese bevorzugt in der Isocyanatkomponente gelöst.

In ungesättigten Sulfonen bewirkt die Sulfonylgruppe infolge der positiven Partialladung am Schwefelatom eine so starke Polarisierung der C=C-Doppelbindung, daß diese unter sehr milden Bedingungen zur Addition von primären Aminen befähigt sind. Der Gehalt an primären Aminen in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten läßt sich durch den Zusatz von ungesättigten Sulfonen durch Umsetzung zu unbedenklichen Verbindungen deutlich reduzieren. Zudem führen auch Sulfone zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte.

Durch den Zusatz von Sultonen und Sulfonen kann die Diffusion bzw. Migration von primären Aminen aus den Polyurethanprodukten vermindert werden. Sultone bewirken in hydrolysiert Form eine Verbesserung des Foggingverhaltens, indem die Diffusion von tertiären Aminkatalysatoren durch Umsetzung dieser mit den hydrolysierten Sultonen verhindert wird.

Bei bromierten Sultonen (z. B. Tetrabrom-2-Sulfobenzoesäureanhydrid) und Sulfonen wurde außerdem eine Erhöhung der Flammbeständigkeit der damit hergestellten Schaumstoffe festgestellt.

Demnach werden durch die erfindungsgemäßen Schwefelverbindungen sowohl einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften insbesondere unter feuchtwarmer Belastung als auch der Bildung von primären Aminen, insbesondere primären aromatischen Aminen, beispielsweise 2,2', 2,4', und/oder 4,4'-MDA und/oder 2,4- und/oder 2,6-TDA entgegengewirkt.

Besonders wirksam erwiesen sich die erfindungsgemäßen Additive bei PUR-Rezepturen, die als Katalysatoren tertiäre Amine mit reaktionsfähigen funktionellen Gruppen enthalten.

Als erfindungsgemäße Schwefelverbindungen können allgemein bekannte Verbindungen eingesetzt werden, bevorzugt Sultone und/oder ungesättigte Sulfone.

Beispielsweise kommen in Betracht: cyclische Ester aliphatischer und aromatischer Sulfonsäuren, sog. Sultone, z. B. 1,3-Propansulton, 1,4-Butansulton, 2,4-Butansulton, 2,3-Benzopropansulton, Tolylsulton, 2-Sulfobenzoesäure-cycloanhydrid, Tetrabrom-2-sulfobenzoesäure-cycloanhydrid, 1-Naphtol-8-sulfonsäuresulton, Carbysulfat und/oder Triphenylmethanfarbstoffe mit Sultongruppierungen, z. B. Phenolrot, Pyrogallol-

§

10

19

24

2

3

:

Die Polyester-polyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von üblicherweise 500 bis 3000, vorzugsweise 1200 bis 3000 und insbesondere 1800 bis 2500.

Die Polyether-polyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und üblicherweise Molekulargewichte von 500 bis 8000.

Als Polyether-polyole eignen sich beispielsweise auch polymermodifizierte Polyether-polyole, vorzugsweise Pfropf-polyetherpolyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril hergestellt werden können.

Die Polyether-polyole können ebenso wie die Polyester-polyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner können sie mit den Pfropf-polyetherpolyolen oder Polyesterpolyolen sowie hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen und/oder Polycarbonaten gemischt werden.

Als Polyolkomponenten werden dabei für Polyurethanhartschaumstoffe, die gegebenenfalls Isocyanatstrukturen aufweisen können, hochfunktionelle Polyole, insbesondere Polyetherpolyole auf Basis hochfunktioneller Alkohole, Zuckeralkohole und/oder Saccharide als Startermoleküle, für flexible Schäume 2- und/oder 3-funktionelle Polyether- und/oder Polyesterpolyole auf Basis Glycerin und/oder Trimethylolpropan und/oder Glykolen als Startermoleküle bzw. zu veresternde Alkohole eingesetzt. Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt dabei nach einer bekannten Technologie. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung der Polyole sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen verwendet man bevorzugt Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 2,2 und keine Vernetzungsmittel.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden. Beispielsweise zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften der mit diesen Substanzen hergestellten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, z. B. der Härte, kann sich der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel können Wasser, Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten von 60 bis < 500, vorzugsweise von 60 bis 300 verwendet werden. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Dirole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber den Isocyanaten reaktiven Verbindungen zum Einsatz, wobei thermoplastische Polyurethane bevorzugt ohne Vernetzungsmittel hergestellt werden.

Als Katalysatoren kommen allgemein übliche Verbindungen in Betracht, beispielsweise organische Amine, beispielsweise Triethylamin, Triethylendiamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Pentamethyldiethylentriamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethylethanolamin, Tetramethylhexamethylendiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-(3-Aminopropyl)imidazol, N-(3-Aminopropyl)-2-Methylimidazol, 1-(2-Hydroxyethyl)imidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bisdimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiparazin-diisopropylether, Dimethylpiparazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylendiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Amine, wobei auch höhermolekulare tertiäre Amine, wie sie beispielsweise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind. Des weiteren können als Katalysatoren für diesen Zweck übliche organische Metallverbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Dibutyl-zinn-diacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Bevorzugt können tertiäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine in den Mischungen in den Mischungen enthalten sein, besonders bevorzugt Triethylendiamin.

Als Treibmittel können gegebenenfalls, bevorzugt zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen, allgemein bekannte Treibmittel, wie z. B. Stoffe, die einen Siedepunkt unter Normaldruck im Bereich von -40°C bis 120°C besitzen, Gase und/oder feste Treibmittel und/oder Wasser in üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise Kohlendioxid, Alkane und oder Cycloalkane wie beispielsweise Isobutan, Propan, n- oder iso-Butan, n-Pentan und Cyclopentan, Ether wie beispielsweise Diethylether, Methylisobutylether und Dimethylether, Stickstoff, Sauerstoff, Helium, Argon, Lachgas, halogenierte Kohlenwasserstoffe und/oder teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Trifluormethan, Monochlortrifluorethan, Difluorethan, Pentafluorethan, Tetrafluorethan oder Mischungen, die mindestens zwei der beispielhaft genannten Treibmittel enthalten.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatische wirkende Substanzen genannt.

Üblicherweise werden die organischen Polyisocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 60 bis 10000 g/mol in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 1:1 beträgt.

tiven Verbindungen 0,5 bis 5 : 1 vorzugsweise 0,9 bis 3 : 1 und insbesondere 0,95 bis 2 : 1 beträgt.

Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, daß die Polyurethane zumindest teilweise Isocyanatgruppen gebunden enthalten. In diesen Fällen kann ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 2 bevorzugt gewählt werden.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise nach dem one-shot Verfahren, oder dem bekannten Prepolymer-Verfahren hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, Reaktionsextrudern oder Bandanlagen.

Bevorzugt werden mit den erfindungsgemäßen Mischungen geschäumte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise geschäumte Polyurethane- und/oder Polyisocyanurate hergestellt.

Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nach dem zweikomponentenverfahren herzustellen und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen und gegebenenfalls die Katalysatoren, Treibmittel und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe in der A-Komponente zu vereinigen und als B-Komponente die Isocyanate und Katalysatoren und/oder Treibmittel einzusetzen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden in der Isocyanatkomponente oder in Bestandteilen der A-Komponente gelöst, bevorzugt jedoch in der Isocyanatkomponente, um eine vorzeitige Hydrolyse der Sultone und Reaktion mit den Aminkatalysatoren vor der Fertigstellung des Polyurethanproduktes zu vermeiden.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

Beispiele

Um Bedingungen, wie sie bei oben erwähnten Spezialanwendungen vorkommen können, zu simulieren, wurde mit Proben nachfolgend genannter Weichschaumstoffe eine Feuchtwärmealterung durchgeführt. Hierzu wurden jeweils Probewürfel mit der Kantenlänge 3 cm bei 90°C und 90% rel. Luftfeuchtigkeit für 72 Stunden im Klimaschrank gealtert. Unter diesen Bedingungen kann es zu einer hydrolytischen Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen kommen. Dies führt nicht nur zu einer drastischen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, sondern auch zur Bildung aromatischer Amine. Aus diesem Grund wurden bei den hergestellten Schaumstoffen sowohl im unbehandelten Zustand als auch nach Feucht-Wärmealterung neben dem Druckverformungsrest, der Rückprallelastizität und der Stauchhärte auch der Gehalt an MDA oder TDA gemessen.

Die Extraktion der aromatischen Amine wurde mittels einer von Prof. Skarping, Universität Lund, entwickelten Methode durchgeführt. Hierzu wird der Schaum mit 10 ml Essigsäure (w = 1 Gew.-%) 10 mal ausgequetscht. Die Essigsäure wurde bei zusammengedrückter Schaumprobe in einen 50-ml-Meßkolben überführt. Der Vorgang wird dreimal wiederholt und der Meßkolben wird bis zur Meßmarke mit Essigsäure aufgefüllt. Anschließend wurde der MDA-Gehalt der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion bestimmt. Die in den Beispielen angegebenen MDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten des gebildeten MDA im PUR-Schaum.

Beispiel 1

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes, nachfolgend bezeichnet als Vergleichssystem 1 durch Vermischen von 750 g A-Komponente mit 354 g B-Komponente (Index 90) und Überführen des aufschäumenden Gemisches in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform (40 × 40 × 10 cm), wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen:

A-Komponente

97 Teile eines Polyols mit der OHZ 28, einer mittleren Funktionalität von 2,3 und einem EO/PO Verhältnis von 14/86
3 Teile eines Polyols mit der OHZ 42, einer mittleren Funktionalität von 3 und einem PO/EO Verhältnis von 30/70
3,31 Teile Wasser
0,8 Teile Aminopropylimidazol
0,6 Teile Lupragen® N107, OH-Zahl: 421 (BASF Aktiengesellschaft)
0,5 Teile Tegostab B 8631 (Goldschmidt)

B-Komponente

Mischung aus einem Polymer-MDI mit einem Anteil von 50% und einem Gemisch aus 2,4'-MDI und 4,4'-MDI im Verhältnis 1 : 1 mit einem Anteil von 50%.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Vergleichssystem 1 o.L.	< 1	< 1	5,3	67,4	5,5
Vergleichssystem 1 m.L.	397	687	7,6	57,7	4,4

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 2

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 1 mit dem Unterschied, daß die Isocyanatkomponente 2 Gew.-% 1,4-Butansulton in gelöster Form enthielt.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 1 o.L.	< 1	< 1	4,0	67,4	4,8
Testsystem 1 m.L.	54	120	6,3	64,0	4,2

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 3

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 2 mit dem Unterschied, daß die Isocyanatkomponente 2 Gew.-% Sulfobenzoesäure-cycloanhydrid in gelöster Form enthielt.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 2 o.L.	< 1	< 1	4,0	66,5	5,7
Testsystem 2 m.L.	38	96	6,2	63,6	5,0

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 4

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 3 mit dem Unterschied, daß die Isocyanatkomponente 2 Gew.-% Tetrabrom-sulfobenzoesäurecyclo-anhydrid in gelöster Form enthielt.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 3 o.L.	< 1	< 1	4,4	69,1	5,1
Testsystem 3 m.L.	71	157	6,7	62,9	4,1

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 5

Herstellung eines Polyurethan-Weichschäumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 4 mit dem Unterschied, daß die Polyolkomponente 2,0 Gew.-% 1-Naphtol-8-sulfonsäuresulfon (50% in Wasser, Fluka) in gelöster Form enthielt.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]
Testsystem 4 o.L.	< 1	< 1
Testsystem 4 m.L.	41	99

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 6

Herstellung eines Polyurethan-Weichschäumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 5 mit dem Unterschied, daß die Polyolkomponente 2 Gew.-% 1,3-Propansulfon in gelöster Form enthielt.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 5 o.L.	< 1	< 1	4,3	66,1	7,6
Testsystem 5 m.L.	25	58	6,5	64,4	6,2

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 7

Herstellung eines Polyurethan-Weichschäumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 6 mit dem Unterschied, daß die Isocyanatkomponente 2 Gew.-% Butadiensulfon in gelöster Form enthielt.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 6 o.L.	< 1	< 1	4,0	67,1	4,7
Testsystem 6 m.L.	105	209	7,2	60,1	4,0

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 8

Herstellung eines Polyurethan-Weichschäumstoffes, nachfolgend bezeichnet als Vergleichssystem 2 durch Vermischen von 750 g A-Komponente mit 354 g B-Komponente (Index 90) und überführen des aufschäumenden Gemisches in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform (40 x 40 x 10 cm), wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen:

A-Komponente

- 97 Teile eines Polyols mit der OHZ 28 mit einer mittleren Funktionalität von 2,3 und einem EO/PO Verhältnis von 14/86
- 3 Teile eines Polyols mit der OHZ 42, einer mittleren Funktionalität von 3 und einem PO/EO Verhältnis von 30/70
- 3,31 Teile Wasser
- 0,22 Teile 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
- 0,14 Teile Lupragen® N 206 (BASF Aktiengesellschaft)
- 0,5 Teile Tegostab B 8631 (Goldschmidt)

B-Komponente

Mischung aus einem Polymer-MDI mit einem Anteil von 50% und einem Gemisch aus 2,4'-MDI und 4,4'-MDI im Verhältnis 1 : 1 mit einem Anteil von 50%.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Vergleichssystem 2 o.L.	< 1	< 1	4,4	67,1	5,0
Vergleichssystem 2 m.L.	32	78	5,4	62,1	4,4

o.L: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 9

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 8), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 7 mit dem Unterschied, daß die Polyolkomponente 2,0 Gew.-% 1-Naphtol-8-sulfonsäuresultion (50% in Wasser, Fluka) in gelöster Form enthielt.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 7 o.L.	< 1	< 1	3,7	66,4	5,3
Testsystem 7 m.L.	19	53	5,4	63,1	4,9

o.L: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 10

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes, nachfolgend bezeichnet als Vergleichssystem 3 durch Vermischen von 750 g A-Komponente mit 275 g B-Komponente (Index 115) und Überführen des aufschäumenden Gemisches in eine offene Form mit einem Volumen von 40 l, wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen:

A-Komponente

100 Teile Lupranol® 2080 (BASF Aktiengesellschaft)
2,65 Teile Wasser
0,25 Teile Lupragen® N 101 (BASF Aktiengesellschaft)
0,04 Teile Lupragen® N 206 (BASF Aktiengesellschaft)
0,20 Teile Zinndioctoat
0,80 Teile Silikonstabilisator BF 2370

B-Komponente

Lupranat® T 80 (BASF Aktiengesellschaft)

	2,4-TDA [mg/kg Schaum]	2,6-TDA [mg/kg Schaum]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Vergleichssystem 3 o.L.	< 1	< 1	50,6	5,2
Vergleichssystem 3 m.L.	31	8	51,4	4,5

o.L: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 11

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 10), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 8 mit dem Unterschied, daß die Polyolkomponente 0,8 Gew.-% 1,4-Butansulton in gelöster Form enthielt.

	2,4-TDA [mg/kg Schaum]	2,6-TDA [mg/kg Schaum]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 8 o.L.	< 1	< 1	55,2	5,5
Testsystem 8 m.L.	12	2	54,2	4,9

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 12

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 10), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 9 mit dem Unterschied, daß die Isocyanatkomponente 2 Gew.-% Butadiensulfon in gelöster Form enthielt.

	2,4-TDA [mg/kg Schaum]	2,6-TDA [mg/kg Schaum]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 9 o.L.	< 1	< 1	54,0	5,8
Testsystem 9 m.L.	21	5	52,9	5,0

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Diskussion der Ergebnisse

Die erfindungsgemäßen Vorteile, d. h. der deutlich gesenkte Gehalt an primären aromatischen Aminen nach einer Lagerung unter feuchtwarmen Bedingungen durch Zusatz von Sultonen und ungesättigten Sulfonen in Polyurethanschaumstoffen, konnten anhand der angeführten Beispiele überzeugend nachgewiesen werden. Während ungesättigte Sulfone MDA oder TDA durch Addition an die C=C-Doppelbindung chemisch umsetzen, ist bei den Sultonen unter Ringöffnung eine chemische Reaktion zu den entsprechenden Aminosulfonsäuren zu beobachten. Daneben ist jedoch auch eine hydrolytische Spaltung der Sultone zu den entsprechenden Hydroxysulfonsäuren möglich. Diese Sulfonsäuren wiederum sind zur Deaktivierung der verwendeten tertiären Aminkatalysatoren befähigt, indem der katalytisch aktive tertiäre Stickstoff protoniert wird und damit in seiner Aktivität gegenüber der Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen signifikant gehindert wird. Durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Sulton- und Sulfonverbindungen werden folglich deutlich weniger Urethan- und Harnstoffbindungen gespalten. Dies äußert sich nicht nur in wesentlich geringeren Mengen an extrahierbaren primären Aminen, sondern auch in einer deutlich geringeren Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffe (Testsysteme) nach Feucht-Wärmelagerung. Wie die Ergebnisse weiter zeigen, ist in den Testsystemen verglichen zu den beiden Vergleichssystemen ein deutlich geringerer Abfall der Härte und der Rückprallelastizität nach der Feucht-Wärmealterung zu verzeichnen. Auch die Druckverformungsreste halten sich auf einem wesentlich niedrigeren Niveau. Die zugesetzten Sulton- und Sulfonverbindungen eignen sich demnach in hervorragender Weise als Stabilisatoren gegen eine hydrolytische Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen und damit gegen die Bildung primärer Amine in Polyurethanprodukten. Ein weiterer Vorteil, der bei Betrachtung der Beispiele deutlich wird, ist die Verbesserung der Druckverformungsreste bereits vor der Feucht-Wärmelagerung. Die verwendeten Sulton- und Sulfonverbindungen eignen sich neben ihrer Funktion als Hydrolysestabilisatoren auch als Additive zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten mit verbessertem Druckverformungsrest (geringere DVR-Werte im fertigen Schaumstoff).

Patentansprüche

1. Verwendung von cyclischen Sulfonsäureestern und/oder Sulfonen zur Deaktivierung von aminischen Katalysatoren in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
2. Verwendung von cyclischen Sulfonsäureestern und/oder Sulfonen zur Reduzierung des Gehaltes an primären Aminen in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
3. Verwendung von cyclischen Sulfonsäureestern und/oder Sulfonen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
4. Verwendung gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 in Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.

5. Verwendung gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 in Polyurethanweichschaumstoffen.
6. Verwendung von Sultonen und/oder ungesättigten Sulfonen gemäß Anspruch 1, 2 oder 3.
7. Verwendung von Butadiensulfon, 1,3-Propansulton, 1,4-Butansulton, 2,4-Butansulton, 2-Sulfobenzoesäure-cyclo-anhydrid, Tetrabrom-2-sulfobenzoesäure-cyclo-anhydrid und/oder 1-Naphthol-8-sulfonsäuresulton gemäß Anspruch 1, 2 oder 3.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.